



⑬ **BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES
PATENTAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 43 32 806 A 1**

⑤① Int. Cl.⁶:
C 08 F 232/00
C 08 F 236/20
C 08 F 4/32
C 08 F 4/04

⑳ Aktenzeichen: P 43 32 806.7
㉔ Anmeldetag: 27. 9. 93
㉕ Offenlegungstag: 30. 3. 95

DE 43 32 806 A 1

// C08F 232/04,232/06,232/08 (C08F 232/00,222:00,220:00,218:04,216:12,214:04,212:06) (C08F 236/20,222:00,220:00,218:04,216:12,214:04,212:06) (C09J 11/08,145:00,147:00) C14C 9/00,C09D 145/00,11/10,D06M 15/227,15/263

㉑ Anmelder:
Henkel KGaA, 40589 Düsseldorf, DE

㉒ Erfinder:
Behr, Arno, Dr., 40587 Düsseldorf, DE; Ritter,
Wolfgang, Dr., 42781 Haan, DE; Handwerk,
Hans-Peter, 40589 Düsseldorf, DE

⑤④ **Terpen-Copolymere**

⑤⑦ Es werden Copolymere aus Terpenen ohne konjugierte Doppelbindungen und Vinyl-Verbindungen und/oder Diocarbonsäuren mit einer C-C-Doppelbindung sowie deren Derivate als Comonomere beschrieben. Sie werden vorzugsweise in einer radikalischen Massepolymerisation bei einer Temperatur von 100 bis 200°C innerhalb von 1 bis 10 Stunden hergestellt. Aufgrund der Abwesenheit von Lösungs- oder Verdünnungsmitteln werden besonders reine Copolymerisate erhalten. Sie eignen sich insbesondere als Tackifier.

BEST AVAILABLE COPY

DE 43 32 806 A 1

Die Erfindung betrifft Terpen-Copolymere, ihre Herstellung durch radikalische Polymerisation sowie ihre Verwendung.

Terpene werden üblicherweise kationisch homo- und copolymerisiert. Typische Katalysatoren für diese Polymerisationen sind:

Aluminiumtrichlorid,
Aluminiumtrichlorid/Antimontrichlorid-Gemische,
Ethylaluminiumdichlorid/Wasser-Gemische, Kaolinit
oder feste Supersäuren.

Kationische Polymerisationen haben jedoch den großen Nachteil, daß sie bei niedrigen Temperaturen, in der Regel unter Kühlung, durchgeführt werden müssen. Diese Verfahrensweise ist in der Technik sehr aufwendig und kostenintensiv.

Radikalische Homo- und Copolymerisationen mit Terpenen sind ebenfalls beschrieben: Eur. Polym. J. 24 (5), 453—6, 1988.

Diese Reaktionen werden ausschließlich als Lösungspolymerisationen, z. B. in Tetrahydrofuran, Benzol, Dioxan oder Toluol, durchgeführt. Diese teilweise giftigen und cancerogenen Lösemittel müssen anschließend mit hohem technischen Aufwand entfernt werden. Eine Massepolymerisation wird nicht beschrieben. Es wird sogar ausdrücklich darauf hingewiesen (Eur. Polym. J. 24 (5), 453—6, 1988), daß eine Polymerisation ohne Lösemittel unvorteilhafterweise unter Explosionen abläuft und zu unlöslichen und damit nicht verwertbaren Polymeren führt. Wenn Hinweise auf eine Copolymerisation in Masse da sind, so betreffen sie Monomere, die leicht radikalisch homopolymerisierbar sind.

Aufgabe der Erfindung ist es, ein Verfahren zu finden, das die genannten Nachteile der kationischen Polymerisation und der radikalischen Lösungspolymerisation nicht aufweist und zu brauchbaren Produkten führt.

Die erfindungsgemäße Lösung besteht in der Bereitstellung von Terpen-Copolymeren aus A) Terpenen ohne konjugierte Doppelbindung und B) Vinyl-Verbindungen und/oder Dicarbonsäuren mit einer C—C-Doppelbindung als Comonomere.

Als Terpene werden beispielhaft eingesetzt: α -Pinen, β -Pinen, Terpinolen, Limonen (Dipenten), β -Terpinen, γ -Terpinen, α -Thujen, Sabinen, Δ^3 -Caren, Camphen, β -Cadinen, β -Caryophyllen, Cedren, α -Bisalbon, β -Bisalbon, γ -Bisalbon, Zingiberen, Humulen, (α -Caryophyllen), α -Citronellol, Linalool, Geraniol, Nerol, Ipsenol, α -Terpineol, D-Terpinenol-(4), Dihydrocarveol, Nerolidol, Farnesol, α -Eudesmol, β -Eudesmol, Citral, D-Citronellal, Carvon, D-Pulegon, Piperiton, Carvenon, Bisabolon, β -Selinen, α -Santalen, Vitamin A, Abietinsäure und Gemische dieser Verbindungen.

Bevorzugt sind Terpene mit internen Doppelbindungen, insbesondere α -Pinen, Geraniol, Nerol, Citral und Citronellal. Von den Terpenen mit endständiger Doppelbindung seien Limonen/Dipenten, β -Pinen, Camphen und Linalool hervorgehoben.

Als Comonomere werden Vinylmonomere und/oder Dicarbonsäuren mit einer C—C-Doppelbindung sowie deren Derivate eingesetzt, wobei die Dicarbonsäuren und deren Derivate bevorzugt sind. Als konkrete Beispiele seien genannt:

Maleinsäureanhydrid, Maleinsäure und ihre Salze, Maleinsäurehalbester und Diester, Fumarsäure sowie ihre Salze, Halbester und Diester, Acrylsäure und ihre Salze, Acrylsäureester, Methacrylsäure und ihre Salze, Itaconsäure und ihre Salze, Itaconsäureester, Crotonsäure und

ihre Salze, Crotonsäureester, Acrolein, Acrylnitril, Vinylacetat, Vinylether, Styrol, Vinylchlorid, Vinylidenchlorid sowie Gemische dieser Verbindungen. Bei den Derivaten handelt es sich also vornehmlich um Anhydride, Ester und Salze. Die Alkoholreste der genannten Ester können sowohl kurzkettig (Methyl, Ethyl etc.) als auch langkettig (C_{12} , C_{16} , C_{18} -fettere) aufgebaut sein. Bei den Salzen handelt es sich um Ammonium- und Alkali-Salze.

Vorzugsweise werden Dicarbonsäuren mit einer C—C-Doppelbindung und deren Derivate eingesetzt, insbesondere Maleinsäure sowie deren Derivate.

Das molare Verhältnis von Terpen und Comonomeren kann in weiten Bereichen variieren. Im allgemeinen liegt es im Bereich von 100 : 10 bis 100 : 900, insbesondere von 100 : 80 bis 100 : 120.

Die Polymerisation erfolgt radikalisch, vorzugsweise ohne Lösungsmittel, also in Masse. Unter Lösungsmittel sind organische Flüssigkeiten zu verstehen, die das Terpen-Copolymere oder die Comonomeren bzw. Monomeren bei Raumtemperatur zu lösen vermögen.

Als Radikalinitiatoren werden Azoverbindungen und vor allem organische Peroxide eingesetzt. Konkrete Stoffklassen und Verbindungen sind: Diacylperoxide, z. B. Dibenzoylperoxid und Laurylperoxid, Peroxidcarbonate, z. B. Di-n-butyl-peroxydicarbonat, Alkylperester, z. B. Butylperbenzoat und Tertiär-butyl-per-2-ethylhexanoat, Dialkylperoxide, z. B. Di-t-butylperoxid, Alkylhydroperoxide, z. B. Cumolhydroperoxid und t-Butylhydroperoxid, Azoverbindungen, z. B. Azobis(isobutyronitril) und Azobis(ethylisobutytrat) sowie Gemische dieser Verbindungen.

Das Polymerisationsverfahren kann z. B. nach folgenden Varianten durchgeführt werden:

a) Das/Die Terpen(e) sowie gegebenenfalls ein Teil des/der Comonomeren werden im Reaktionsgefäß vorgelegt und das/die Comonomere(n) bzw. der restliche Anteil des/der Comonomeren sowie der/die Radikalinitiator(en) zudosiert.

b) Das/Die Comonomer(e) wird/werden vorgelegt und das/die Terpen(e) und der/die Radikalinitiator(en) zudosiert.

c) Das/Die Terpen(e) und das/die Comonomer(e) werden gemeinsam vorgelegt und der/die Radikalinitiator(en) zudosiert.

Das Verfahren a) wird bevorzugt, wobei das Comonomere mit dem Initiator in dem Maße zu dem Terpen zugegeben wird, wie es in dem Copolymeren löslich ist.

Die Reaktionszeit (= Zudosierzeit) liegt im Bereich von 1 bis 10 Stunden; gegebenenfalls kann noch 1 bis 20 Stunden eine Nachreaktion durchgeführt werden.

Die Reaktionstemperatur liegt im Bereich von 100 bis 200°C, bevorzugt bei 120 bis 170°C.

Das Reaktionsgefäß ist in der einfachsten Ausführung ein Glaskolben mit Rückflußbehälter und Tropftrichter; je nach Monomer kann eine Durchführung im Druckautoklaven erforderlich sein.

Die Konzentration der Terpene, Comonomeren und des Radikalinitiators können in breitem Umfang variiert werden. Die Initiatorkonzentration liegt bevorzugt im Bereich von 1 bis 10 Gew.-%, besonders bevorzugt bei 2 bis 5 Gew.-%.

Da das Terpen bei der Polymerisation praktisch vollständig umgesetzt wird, zeichnen sich die erfindungsgemäßen Copolymerisate dadurch aus, daß sie unmittelbar nach der Copolymerisation weniger als 20 Gew.-%, ins-

besondere weniger als 10 Gew.-% an nicht umgesetztem Terpen enthalten. Der Gehalt an nicht umgesetztem Terpen wird gaschromatographisch bestimmt.

Die erfindungsgemäß hergestellten Copolymerisate können als Tackifier in Klebstoffen (z. B. als Dispergierhilfsmittel), in Lacken sowie als Druckfarbenbindemittel, Textilschlichtemittel, Builder und Härter Verwendung finden. Copolymere mit Estern, die einen längerkettigen Alkoholrest gebunden haben, sind zur Hydrophobierung, z. B. von Schuh- und Bekleidungsleder, geeignet.

Die Erfindung wird anhand folgender Beispiele erläutert:

Beispiel 1

136 g (= 1,0 Mol) α -Pinen und 19,6 g (= 0,2 Mol) Maleinsäureanhydrid werden in einem Reaktionskolben (mit Rührer, Rückflußkühler und zwei Tropftrichtern) vorgelegt. Der Inhalt des Kolbens wird auf 150°C erhitzt und über 4 Stunden parallel weitere 78,4 g (= 0,8 Mol) Maleinsäureanhydrid und 11,7 g Tertiärbutylperbenzoat und Rühren zugetropft. Aufgrund der exothermen Reaktion stellt sich eine Innentemperatur von 168°C ein. Die freigesetzte Wärmemenge wird durch Siedekühlung des α -Pinsens abgeführt. Schon nach ca. 30 min Reaktionszeit ist die Copolymerbildung zu beobachten; nach 4 Stunden enthält der Kolben ein hochviskoses Copolymer, das nur noch geringe Mengen nicht umgesetztes α -Pinen enthält. Zur Nachreaktion wird noch für weitere 2 Stunden erhitzt. Das Produkt ist rotgelb gefärbt und in Aceton und in Tetrahydrofuran löslich. Eine gelpermeationschromatographische Analyse (GPC) ergibt einen α -Pinen-Restgehalt von 12,5% und ein unimodales Copolymer mit mittleren Molmassen von 600 (Zahlenmittel) und 1400 (Gewichtsmittel). Das Festprodukt hat einen Sinterbereich von 172 bis 180°C und einen Schmelzpunkt von 192°C (Bestimmung auf der Kofler-Bank).

Beispiel 2

Der Versuch in Beispiel 1 wurde in einem vergrößerten Reaktionsansatz wiederholt. Insgesamt werden 612 g (= 4,5 Mol) α -Pinen und 441 g (= 4,5 Mol) Maleinsäureanhydrid mit 52,6 Radikalinitiator Tertiärbutylperbenzoat umgesetzt. Das Produkt hat laut GPC Molmassen von 600 (Zahlenmittel) und 1100 (Gewichtsmittel). Der Restmonomergehalt beträgt 7%. Durch Anlegen von Vakuum (12 mbar) und durch Erhitzen auf 200°C kann der Restmonomergehalt auf 3% gesenkt werden. Die Sinter- und Schmelzpunkte sind identisch mit Beispiel 1.

Beispiel 3

Der Versuch wurde wie in Beispiel 1 durchgeführt, aber eine geringere Menge an Maleinsäureanhydrid angeboten: 136 g (= 1,0 Mol) α -Pinen werden mit 49 g (= 0,5 Mol) Maleinsäureanhydrid zur Reaktion gebracht. Nach der Gesamtreaktionszeit von 6 Stunden verbleiben 73,4 g nicht abreagiertes α -Pinen. Es bilden sich 112 g Copolymer mit einem α -Pinen/Maleinsäureanhydrid-Verhältnis von 1 : 1,09. Das Produkt hat laut GPC Molmassen von 600 (Zahlenmittel) und 1500 (Gewichtsmittel). Der Sinterbereich liegt bei 140 bis 155°C, der Schmelzpunkt bei 190°C.

Beispiel 4

Der Versuch wurde wie in Beispiel 1 durchgeführt, aber eine größere Menge an Maleinsäureanhydrid angeboten: 136 g (= 1,0 Mol) α -Pinen werden mit 147 g (= 1,5 Mol) Maleinsäureanhydrid zur Reaktion gebracht. Nach der Gesamtreaktionszeit von 6 Stunden hat sich ein hartes, brüchiges Copolymerisat gebildet. Das Produkt hat laut GPC Molmassen von 650 (Zahlenmittel) und 1400 (Gewichtsmittel). Der Sinterbereich liegt bei 150 bis 160°C, der Schmelzpunkt bei 180°C.

Beispiel 5

Der Versuch wurde wie in Beispiel 1 durchgeführt, aber mit veränderten Reaktionszeiten. 136 g (= 1,0 Mol) α -Pinen werden mit 49 g (= 0,5 Mol) Maleinsäureanhydrid zur Reaktion gebracht. Die Zutropfzeit wurde auf 7 Stunden verlängert, die Nachreaktionszeit auf 16 Stunden. 66,5 g α -Pinen reagieren nicht ab und werden nach der Reaktion wieder zurückgewonnen. Es bilden sich 118 g Copolymer mit dem Verhältnis α -Pinen/Maleinsäureanhydrid von 1 : 0,98. Die Molmassen betragen 650 (Zahlenmittel) und 1200 (Gewichtsmittel). Der Sinterbereich liegt bei 140 bis 150°C, der Schmelzpunkt bei 180°C.

Beispiel 6

Der Versuch wurde wie in Beispiel 1 durchgeführt, aber mit der Terpenverbindung β -Pinen. Bei der 1 : 1-Copolymerisation mit Maleinsäureanhydrid entsteht ein brüchiges Festprodukt mit den Molmassen 1000 (M_n) und 3800 (M_G). Der Sinterbereich liegt bei 140 bis 150°C, der Schmelzpunkt bei 190°C.

Beispiel 7

Der Versuch wurde wie in Beispiel 6 durchgeführt, aber mit einem Verhältnis von β -Pinen zu Maleinsäureanhydrid von 1 : 1,5. Es entsteht ein Copolymer mit den Molmassen 950 (M_n) und 3300 (M_G). Der Sinterbereich liegt bei 140 bis 160°C, der Schmelzpunkt bei 170°C.

Beispiel 8

Der Versuch wurde wie in Beispiel 1 durchgeführt, aber mit der Terpenverbindung Myrcen. Es entsteht ein Copolymer mit den Molmassen 850 (M_n) und 9300 (M_G).

Beispiel 9

Der Versuch entspricht dem Ansatz von Beispiel 8, aber eine andere Verfahrensvariante wurde erprobt. 136 g (= 1,0 Mol) Myrcen und 98 g (= 1,0 Mol) Maleinsäureanhydrid wurden vorgelegt, auf 160°C erhitzt und der Radikalinitiator Tertiärbutylperbenzoat (11,8 g) während 4 Stunden zugetropft. Anschließend wurde 2 Stunden nachreagiert. Es entsteht ein Copolymer mit den Molmassen 600 (M_n) und 2300 (M_G). Der Sinterbereich liegt bei 40 bis 50°C, der Schmelzpunkt bei 80°C.

Beispiel 10

Der Versuch entspricht dem Ansatz von Beispiel 8, aber eine weitere Verfahrensvariante wurde erprobt. 98 g (= 1,0 Mol) Maleinsäureanhydrid wurden bei ca. 160°C vorgelegt und ein Gemisch aus 136 g (= 1,0 Mol)

Myrcen und 11,8 g Tertiärbutylperbenzoat zugetropft. Das Copolymer hat Molmassen von 600 (M_n) und 2600 (M_G). Der Sinterbereich liegt bei 30 bis 50°C, der Schmelzpunkt bei ca. 60°C.

Beispiel 11

Der Versuch wurde wie in Beispiel 1 durchgeführt, aber als Comonomer Acrylsäure eingesetzt. 136 g (= 1,0 Mol) und 72 g (= 1,0 Mol) Acrylsäure wurden bei 140°C mit dem Radikalinitiator Tertiärbutylper-2-ethylhexanoat zur Reaktion gebracht. Nach der Reaktion verbleiben 50,2 g nicht abreagiertes α -Pinen. Das Molverhältnis von α -Pinen zu Acrylsäure im Copolymeren beträgt 1 : 1,6. Das Copolymer hat Molmassen von 800 (M_n) und 3400 (M_G). Der Sinterbereich liegt bei 120 bis 130°C, der Schmelzbereich bei 180°C.

Beispiel 12

Der Versuch wurde wie in Beispiel 11 durchgeführt, aber eine größere Menge α -Pinen angeboten: 272 g (= 2,0 Mol) α -Pinen wurden mit 72 g (= 1,0 Mol) Acrylsäure zur Reaktion gebracht. Nach der Reaktion von 4 Stunden (+ 2 Stunden Nachreaktion) bei 140°C verbleiben 205 g nicht abreagiertes α -Pinen. Das Molverhältnis von α -Pinen zu Acrylsäure im Copolymeren beträgt 1 : 2,0. Das Copolymer hat Molmassen von 1000 (M_n) und 3000 (M_G). Der Sinterbereich liegt bei 120 bis 130°C, der Schmelzbereich bei 150 bis 160°C.

Beispiel 13

Der Versuch wurde wie in Beispiel 11 durchgeführt, aber als Initiator 5 Gew.-% Tertiärbutylperbenzoat eingesetzt. Es bildet sich ein Copolymer mit Molmassen von 950 (M_n) und 3800 (M_G). Der Sinterbereich liegt bei 120 bis 130°C, der Schmelzpunkt bei 150 bis 160°C.

Beispiel 14

Der Versuch wurde wie in Beispiel 11 durchgeführt, aber bei einer verringerten Reaktionstemperatur von 130°C. Nach der Reaktion verbleiben 116 g nicht reagiertes α -Pinen. Das Copolymer hat Molmassen von 850 (M_n) und 2500 (M_G). Der Sinterbereich liegt bei 120 bis 130°C, der Schmelzpunkt bei 150°C.

Beispiel 15

Der Versuch wurde wie in Beispiel 1 durchgeführt, aber mit der Terpenverbindung Limonen. Es bildet sich ein Copolymer mit Molmassen von 750 (M_n) und 2300 (M_G).

Beispiel 16

Der Versuch wurde wie in Beispiel 1 durchgeführt, aber mit dem Comonomeren Methacrylsäure (86,1 g = 1,0 Mol). Es verbleiben 38,7 g nicht abreagiertes α -Pinen. Das Molverhältnis von α -Pinen zu Methacrylsäure im Copolymeren beträgt 1 : 1,4. Das Copolymer hat Molmassen von 750 (M_n) und 2000 (M_G). Der Sinterbereich liegt bei 130 bis 150°C, der Schmelzpunkt bei 170°C.

Beispiel 17

Der Versuch wurde wie in Beispiel 1 durchgeführt, aber mit dem Comonomeren Methylmethacrylat 136 g (= 1,0 Mol) α -Pinen werden mit 100 g (= 1,0 Mol) Methylmethacrylat umgesetzt; als Radikalinitiator dienen 11,8 g Tertiärbutylper-2-ethylhexanoat. Nach 4 Stunden Reaktionszeit und 2 Stunden Nachreaktionszeit bei 125°C verbleiben 87 g nicht umgesetztes Methylmethacrylat. Das Molverhältnis α -Pinen zu Methylmethacrylat im Copolymeren beträgt 1 : 2,8. Das Copolymer hat Molmassen von 700 (M_n) und 2400 (M_G). Der Schmelzbereich liegt bei 60 bis 70°C.

Beispiel 18

Der Versuch wurde wie in Beispiel 1 durchgeführt, aber mit dem Comonomeren Lorol-C₈-18-Acrylat (256 g = 1,0 Mol). Es bildet sich eine polymere Flüssigkeit. Das GPC zeigt einen Restmonomergehalt von 24% an; die Molmassen betragen 700 (M_n) und 2800 (M_G).

Beispiel 19

Der Versuch wurde wie in Beispiel 1 durchgeführt, aber mit dem Comonomeren Lorol-C₁₈-Methacrylat (340 g = 1,0 Mol). Es bildet sich eine polymere viskose Flüssigkeit. Das GPC zeigt einen Restmonomergehalt von 19% an; die Molmassen betragen 700 (M_n) und 2000 (M_G).

Patentansprüche

1. Copolymere aus A) Terpenen ohne konjugierte Doppelbindungen und B) Vinyl-Verbindungen und/oder Dicarbonsäuren mit einer C=C-Doppelbindung sowie deren Derivate als Comonomere.
2. Copolymere nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch Terpene mit interner Doppelbindung.
3. Copolymere nach Anspruch 1 oder 2, gekennzeichnet durch Acrylsäure, Methacrylsäure und insbesondere Maleinsäure sowie deren Derivate als Comonomere.
4. Copolymere nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, gekennzeichnet durch weniger als 20, insbesondere weniger als 10 Gew.-%, an nicht umgesetztem Terpen unmittelbar nach der Copolymerisation.
5. Copolymere nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, gekennzeichnet durch das molare Verhältnis von Terpenbaustein zu Copolymerbaustein von 100 : 10 bis 100 : 900.
6. Verfahren zur Herstellung der Copolymeren nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5 durch radikalische Polymerisation, insbesondere mit organischen Peroxiden als Radikalbildner, und zwar in einer Konzentration von 1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Monomeren-Gemisch.
7. Verfahren nach Anspruch 6, gekennzeichnet durch eine Reaktionstemperatur von 100 bis 200°C.
8. Verfahren nach Anspruch 6 oder 7, gekennzeichnet durch die Zugabe des Comonomeren mit dem Initiator zu dem Terpen, das einen Teil des Comonomeren erhalten kann, in dem Maße, wie es in dem Terpen-Copolymeren löslich ist.
9. Verfahren nach Anspruch 6, 7 oder 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymerisation in Masse durchgeführt wird, also ohne Zusatz eines Lösungs-

mittels während der Polymerisation.
10. Verwendung der Copolymeren nach mindestens
einem der Ansprüche 1 bis 5 als Tackifier.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

- Leerseite -